

Ref. 2

GEL ELECTROLYTE BATTERY

Patent number: JP2000149992
Publication date: 2000-05-30
Inventor: AKASHI HIROYUKI; SHIBUYA MASHIO; SHIBAMOTO GORO
Applicant: SONY CORP
Classification:
- international: H01M10/40; C08K5/04; C08L27/16; C08L59/00; H01M6/22
- european:
Application number: JP19980317964 19981109
Priority number(s): JP19980317964 19981109

Abstract of JP2000149992

PROBLEM TO BE SOLVED: To make ion conductivity under a low temperature circumstance excellent, and to make storage stability under a high temperature circumstance excellent, by optimizing a solvent composition in a gel electrolyte. **SOLUTION:** A nonaqueous solvent containing, as main components, ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC), and γ -butyl lactone(GBL) is used as a nonaqueous solvent for a gel electrolyte, and the nonaqueous solvent has a composition existing within an area surrounded by five points of a point A (EC=20 wt.%, PC=0 wt.%, GBL=80 wt.%) a point B (EC=20 wt.%, PC=20 wt.%, GBL=60 wt.%), a point C (EC=50 wt.%, PC=30 wt.%, GBL=20 wt.%), a point D (EC=60 wt.%, PC=20 wt.%, GBL=20 wt.%) and a point E (EC=60 wt.%, PC=0 wt.%, GBL=40 wt.%) in a ternary diagram showing compositional ratios of the EC, PC and GBL.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-149992

(P2000-149992A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 4 J 0 0 2

C 0 8 K 5/04

C 0 8 K 5/04

5 H 0 2 4

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 27/16

5 H 0 2 9

59/00

59/00

H 0 1 M 6/22

H 0 1 M 6/22

C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全10頁)

(21) 出願番号

特願平10-317964

(22) 出願日

平成10年11月9日 (1998.11.9)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 渋谷 真志生

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

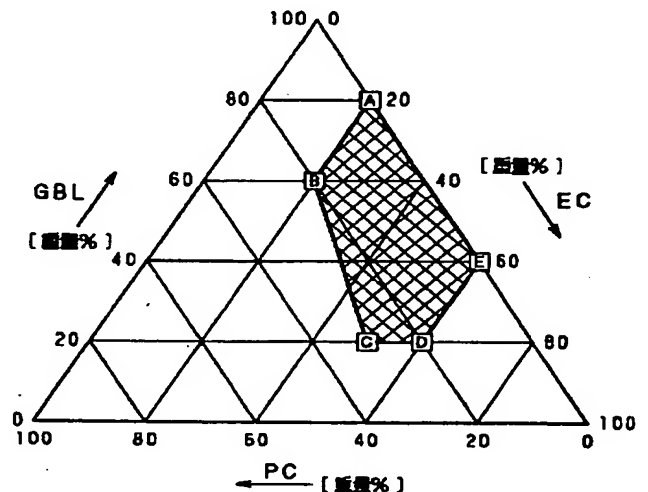
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル状電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 ゲル状電解質中の溶媒組成を最適化することにより、低温環境下におけるイオン伝導性に優れ、且つ高温環境下における保存安定性に優れたものとする。

【解決手段】 ゲル状電解質の非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) 及びγ-ブチラクトン (GBL) を主体とする非水溶媒を用い、EC、PC、GBLの組成比を示す三元図において、点A (EC=20重量%、PC=0重量%、GBL=80重量%)、点B (EC=20重量%、PC=20重量%、GBL=60重量%)、点C (EC=50重量%、PC=30重量%、GBL=20重量%)、点D (EC=60重量%、PC=20重量%、GBL=20重量%)、点E (EC=60重量%、PC=0重量%、GBL=40重量%) の5点で囲まれた領域にある非水溶媒を用いる。



EC、PC及びGBLの溶媒組成を示す三元図

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極及び負極と、これらの間に介在されるゲル状電解質とを有してなり、

上記ゲル状電解質は、高分子と、電解質塩と、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びγ-ブチラクトン（GBL）を主体とする非水溶媒とを含有し、

上記EC、PC及びGBLの組成比が、EC、PC及びGBLの組成比を示す三元図において、点A（EC=20重量%、PC=0重量%、GBL=80重量%）、点B（EC=20重量%、PC=20重量%、GBL=60重量%）、点C（EC=50重量%、PC=30重量%、GBL=20重量%）、点D（EC=60重量%、PC=20重量%、GBL=20重量%）、点E（EC=60重量%、PC=0重量%、GBL=40重量%）の5点で囲まれた領域にあることを特徴とするゲル状電解質電池。

【請求項2】 上記電解質塩は、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の少なくとも何れか1種を含有し、上記非水溶媒に対するLiイオン濃度が0.7~1.3mol/kgであることを特徴とする請求項1記載のゲル状電解質電池。

【請求項3】 上記高分子は、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドの少なくとも何れか1種を含有することを特徴とする請求項1記載のゲル状電解質電池。

【請求項4】 上記高分子は、フッ化ビニリデンに、ヘキサフルオロプロピレンが8重量%未満の割合で共重合されており、その分子量が重量平均分子量で50万から80万である高分子（A）と30万から55万である高分子（B）との混合物であり、高分子（B）の全体（A+B）に対する比率が0~40重量%であることを特徴とする請求項1記載のゲル状電解質電池。

【請求項5】 上記負極は、黒鉛、難黒鉛化性炭素、リチウム金属又はリチウム合金の何れかを含有し、上記正極は、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な材料を含有することを特徴とする請求項1記載のゲル状電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばリチウム電池等の非水電解液を用いる電池において、非水電解液の代わりに高分子に非水電解液を可塑剤として加えてなるゲル状の電解質を用いた、いわゆるゲル状電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電池は、携帯型電子機器の電源として重要な位置を占めるようになってきている。携帯型電子機器においては、小型軽量であることが必要とされ、電

2

池に対しては機器内での収納スペースが小さく、また電子機器の重量を極力増やさないように軽量であることが求められている。このような要求に応える電池として、鉛電池やニッケルカドミウム電池に比べ、エネルギー密度や出力密度の大きいリチウム電池が注目されている。

【0003】 ところで、リチウム電池には、非水電解液が用いられており、この液漏れを防止するため、外装として金属製容器が用いられている。しかしながら、外装にこのような金属製容器を用いた場合に、例えば薄型大面積のシート型電池、薄型小面積のカード型電池、或いは柔軟なより自由度の高い形状を有する電池を作製することが大変困難となっていた。

【0004】 この有効な解決手段として、無機・有機の完全固体電解質や、高分子ゲルからなる半固体電解質を用いて電池を作製することが検討されている。具体的には、高分子と電解質塩とからなる高分子固体電解質や、マトリックス高分子に非水電解液を可塑剤として加えてなるゲル状の電解質を用いた、いわゆる固体電解質電池が提案されている。

【0005】 固体電解質電池は、電解質が固体又はゲル状であるために、液漏れの心配がなく電解質が固定化され、電解質の厚みを固定することができる。また、電解質と電極との接着性もよく、電解質と電極との接触を保持することができる。このため、固体電解質電池は、金属製容器により電解液を閉じ込めたり、電池素子に圧力をかける必要ないことから、フィルム状の外装を使用することができ、電池をより薄くすることができる。

【0006】 特に、固体電解質電池では、熱融着が可能な高分子フィルムと金属箔とからなる防湿性ラミネートフィルムを用いることで、ホットシール等により容易に密閉構造が実現できる。また、防湿性ラミネートフィルムは、フィルム自体の強度が強く、気密性に優れており、金属容器に比べて軽量で薄く、安価である等の利点を有している。

【0007】 固体電解質電池においては、高分子固体電解質のイオン伝導度が何れも室温で 10^{-4}S/cm 以下であり、且つその温度依存性が大きいことから、最低でも一桁以上のイオン伝導度の向上が課題として指摘されている。そこで、固体電解質電池においては、イオン伝導性を向上させたゲル状電解質を用いたゲル状電解質電池が有力視されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ゲル状電解質電池においては、一般的にゲル状電解質のイオン伝導性が、非水電解液の場合よりも小さくなるため、電池の内部抵抗が大きくなる。

【0009】 このため、リチウム電池に用いられる低沸点の溶媒、例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低沸点溶媒は、凝固点が高く、粘度が低いため、このようなゲル状

3

電解質の低温でのイオン伝導性を高めるのに極めて有効である。しかしながら、ゲル状電解質電池は、外装に防湿性ラミネートフィルムを用いている。ゲル状電解質電池は、ゲル状電解質にこのような低沸点溶媒を用いると、高温環境下におかれた際、溶媒が揮発して密封容器内の蒸気圧が上昇することにより、外装に膨れを生じる虞がある。

【0010】また、ゲル状電解質に用いられる溶媒は、マトリックス高分子と相溶性がある溶媒を用いないとゲル状電解質を構成しない。

【0011】このように、ゲル状電解質に用いられる溶媒は、マトリックス高分子と相溶性があり、且つ沸点が高いことが要求される。このため、ゲル状電解質は、用いられる溶媒の選択に制約があり、上述した低沸点溶媒を用いることができない。

【0012】さらに、ゲル状電解質に用いられる溶媒は、電気化学的にも安定であることが要求される。

【0013】このように、従来のゲル状電解質電池においては、低温時のイオン伝導性が小さく、低温環境下において内部抵抗が著しく高まってしまい、ほとんど放電できなくなるといった問題があった。特に、 -20°C と

いった寒冷環境下でのイオン伝導性の小ささが電池の高性能化における大きな問題となっていた。

【0014】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、ゲル状電解質中の溶媒組成を最適化することにより、低温環境下におけるイオン伝導性に優れ、且つ高温環境下における保存安定性に優れたゲル状電解質電池を提供することを目的とする。

【0015】さらに本発明は、充放電サイクル寿命が長く、初回充放電効率や負荷特性に優れたゲル状電解質電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明者らが鋭意検討を行った結果、ゲル状電解質の非水溶媒として、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びγ-ブチラクトン（GBL）を主体とする非水溶媒を用い、EC、PC、GBLの組成比を示す三元図において、点A（EC=20重量%、PC=0重量%、GBL=80重量%）、点B（EC=重量20%、PC=20重量%、GBL=60重量%）、点C（EC=50重量%、PC=30重量%、GBL=2重量0%）、点D（EC=60重量%、PC=20重量%、GBL=20重量%）、点E（EC=60重量%、PC=0重量%、GBL=40重量%）の5点で囲まれた領域にある非水溶媒を用いることにより、低温環境下においても高いイオン伝導性を示すとともに、例えば 60°C 程度

4

【0017】すなわち、本発明に係るゲル状電解質電池は、正極及び負極と、これらの間に介在されるゲル状電解質とを有してなり、ゲル状電解質は、高分子と、電解質塩と、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びγ-ブチラクトン（GBL）を主体とする非水溶媒とを含有し、EC、PC、GBLの組成比が、EC、PC、GBLの組成比を示す三元図において、点A（EC=20重量%、PC=0重量%、GBL=80重量%）、点B（EC=20重量%、PC=20重量%、GBL=60重量%）、点C（EC=50重量%、PC=30重量%、GBL=20重量%）、点D（EC=60重量%、PC=20重量%、GBL=20重量%）、点E（EC=60重量%、PC=0重量%、GBL=40重量%）の5点で囲まれた領域にあることを特徴とする。

【0018】以上のように本発明に係るゲル状電解質電池によれば、ゲル状電解質中の溶媒組成を最適化することにより、低温環境下でのイオン伝導性と、高温環境下での保存安定性が優れたものとなり、良好な充放電サイクル特性、初回充放電効率、負荷特性が実現される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態として示すゲル状電解質電池について詳述する。

【0020】本発明に係るゲル状電解質電池においては、先ず、マトリックス高分子として、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdFという。）を使用することとした。また、非水溶媒として、エチレンカーボネート（以下、ECという。）

【0021】しかしながら、ECとPCの二元系においては、溶媒中のPCの割合が増加すると、EC単独のときよりも低温特性がよくなるが、初回充電における溶媒の分解が多く初回充放電効率が低下してしまう。また、ECとPCの二元系においては、溶媒中のPCの割合が増加すると、EC単独のときよりもサイクル特性が低下してしまう。

【0022】また、PVdFホモポリマーでゲル状電解質を構成するには、溶媒との相溶性の問題から、ECとPCの他にゲル状電解質を構成する第3の溶媒が必要であり、或いは高分子の溶解性を共重合化等で変える必要がある。

【0023】そこで、EC、PCの非水溶媒に加えて、γ-ブチラクトン（以下、GBLという。）を第3の溶媒として使用することとした。GBLは、その沸点が約 200°C と比較的高く、融点がECの 37°C と比較して -44°C と低い溶媒である。また、GBLは、PCはど分解せず、PCの粘性が $2.5 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ であるのに対し、 $1.95 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ と比較的小さ

い。

【0024】ここで、マトリックス高分子としては、フッ化ビニリデンに、ヘキサフルオロプロピレンが8重量%未満の割合で共重合されており、その分子量が重量平均分子量で50万から80万である高分子(A)と30万から55万である高分子(B)との混合物であり、高分子(B)の全体(A+B)に対する比率が0~40重量%である高分子を使用することが好ましい。

【0025】ゲル状電解質においては、共重合されるヘキサフルオロプロピレンの重量比が8重量%以上の場合に、ゾル状になってしまつてゲル状電解質としての機能を維持することができなくなるからである。

【0026】また、ゲル状電解質においては、高分子(A)の分子量が80万以上の場合に、高分子が電解液や溶剤等の有機溶剤に溶けにくくなり、ゲル塗布のための溶液(ゾル)を作りにくくなり、また固まるのが早く塗布しにくくなるなど取り扱いに大きな不具合が生じてしまうからである。また、ゲル状電解質においては、高分子(A)の分子量が50万以下の場合に、形成されるゲル状電解質の膜強度を確保することができないからである。また、ゲル状電解質においては、高分子(B)の分子量が30万を下回ったり、高分子(B)の全体(A+B)に対して比率が40重量%を上回ると、同じく形成されるゲル状電解質の膜強度が弱くなってしまうからである。

【0027】ゲル状電解質の膜強度が低い場合には、セパレータとしての役割が果たせずショートしやすくなるなど取り扱いに支障をきたし、歩留りの低下を招くこととなる。

【0028】これにより、ゲル状電解質においては、マトリックス高分子がGBLによりゲルを構成できるようになる。また、ゲル状電解質においては、共重合化によりEC及びPCとの相溶性を向上させることができる。

【0029】また、電解質塩としては、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の少なくとも何れか1種を含有し、非水溶媒に対する Li イオン濃度が0.7~1.3mol/kgであるものを使用することが好ましい。

【0030】以上のように、非水溶媒としてEC、PC及びGBLを選択し、詳細を後述する電池の低温特性、初回充放電効率、サイクル特性及び高温保存安定性について特性評価試験を行い、最適な溶媒組成の検討を行った。その結果、溶媒組成を図1に示す三元図の5点A、B、C、D、Eで囲まれた領域に特定するに至った。

【0031】また、上述したマトリックス高分子を使用することで、高分子と非水溶媒との相溶性を確保することができるとの知見を得るに至った。

【0032】本発明に係るゲル状電解質電池は、上述したようなゲル状電解質を使用する以外は、従来のリチウムイオン電池と同様に構成することができる。

【0033】すなわち、リチウムイオン電池を構成する

場合の負極材料としては、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料には、例えば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0034】正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活物質として用いて構成することができる。例えばリチウムイオン電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等のリチウムを含有しない金属硫化物或いは酸化物や、 Li_xMO_2 (式中、Mは1種類以上の遷移金属を表し、またxは電池の充放電状態によって異なり通常0.05以上、1.10以下である。)を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (式中、 $0 < y < 1$ である。)、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高い電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。正極には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0035】ゲル状電解質は、高分子マトリックスとして、上述したポリフッ化ビニリデンやポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体以外にも、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等を使用することができ、これらを単独又は2種類以上混合して使用することができる。

【0036】ここで、作製される電池の概略構成を図2に示す。図示を省略する正極及び負極と、これらの間に介在されるゲル状電解質とを有してなる電池素子1には、正極リード線2及び負極リード線3が取り付けられ、これらリード線4と、外装となるラミネートフィルム5との接触部分には、樹脂片6が設けられている。

【0037】ラミネートフィルム5は、防湿性を有し、例えばアルミニウム箔がポリオレフィンフィルムにより挟み込まれた構成となっている。樹脂片6は、正極リード線2及び負極リード線3に対して接着性を有するもの

7

であればよく、例えば、ポリオレフィン樹脂であるポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン、及びこれらの共重合体等を使用することができる。

【0038】電池素子1は、リード線4を導出しつつ、ラミネートフィルム5に減圧封入される際、樹脂片6が熱融着により溶融することで、リード線4とラミネートフィルム5との密着性をより向上させることができる。

【0039】なお、封入方法としては、図3に示すように、リード線4を、例えばラミネートフィルム5の

(a)幅方向、或いは(b)長手方向から導出させた構成であってよく、またホットシールや接着剤の使用等、接着方法について特に限定されるものではない。

【0040】なお、電池素子1は、例えば正極及び負極を積層巻回した巻回構造とすることができ、或いは積層した正極及び負極をつづら状に折り畳んだ折り畳み構造や正極と負極とを順に多数積層した積層構造とすることができる。

【0041】以上のように、本発明に係るゲル状電解質電池によれば、上述した範囲内の溶媒組成を有するゲル状電解質を用いてリチウムイオン電池を作製することにより、寒冷環境下でも容量を発現でき、優れたイオン伝導性を示し、且つ外装に防湿性ラミネートフィルムを用いた場合であっても、例えば60℃などの高温環境下において溶媒が揮発して密封容器内の蒸気圧が上昇するようなことがなく、外装に膨れが生じるのを防ぐことができる。

【0042】また、上述した範囲内の溶媒組成を有するゲル状電解質を用いてリチウムイオン電池を作製することにより、充放電サイクル特性(容量維持のサイクル特性)に優れ、初回充電における溶媒の分解がなく初回充放電効率が高く、大電流を取り出す負荷特性に優れた極めて高性能の電池とすることができる。

【0043】なお、本発明に係るゲル状電解質電池は、電池形状については特に限定されることはなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができ、大型のもの、薄型のもの等、その寸法も任意である。

【0044】また、本発明に係るゲル状電解質電池は、リチウム一次電池に用いてもよいが、好ましくは、リチウム二次電池に用いることが好ましい。特に、携帯電話等の屋外において使用される機器の電源として、長時間使用でき、薄型化が要求され、且つ低温環境下にさらされる用途に極めて有効である。

【0045】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0046】電池の作製

正極を作製するには、まず、コバルト酸リチウム(LiCoO₂90重量%、粉状ポリフッ化ビニリデン3重量

8

%、粉状黒鉛7重量%を混合して正極合剤とした。そして、この正極合剤をN-メチルピロリドン中に分散させてスラリー(ペースト状)とする。次に、得られた正極合剤スラリーを正極集電体となるアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、100℃にて24時間乾燥させた後、ローラプレス機により圧縮成型し、640mm×118mmの大きさに切り出して帯状正極を作製した。

【0047】次に、負極を作製するには、まず、黒鉛91重量%、粒状ポリフッ化ビニリデン9重量%を混合して負極合剤とした。そして、この負極合剤をN-メチルピロリドン中に分散させてスラリー(ペースト状)とする。次に、この得られた負極合剤スラリーを負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、120℃にて24時間乾燥させた後、ローラプレス機により圧縮成型し、800mm×120mmの大きさに切り出して帯状負極を作製した。

【0048】次に、正極リード線は、直径50μmのアルミニウム線を75μm間隔で編んだ金属網を裁断して作製した。また、負極リード線は、直径50μmの銅線又はニッケル線を75μm間隔で編んだ金属網を裁断して作製した。これら正極リード線及び負極リード線を、それぞれ正極集電体未塗布部分及び負極集電体未塗布部分にスポット溶接することにより、外部接続用の端子とした。

【0049】電解質には、PVdF系ゲル状電解質を用いた。

【0050】まず、フッ化ビニリデンに、ヘキサフルオロプロピレンが7重量%の割合で共重合された、その分子量が重量平均分子量で70万である高分子(A)と31万である高分子(B)とを、A:B=9:1の重量比で混合したマトリックス高分子と、非水電解液と、ポリマーの溶剤であるジメチルカーボネート(以下、DMCという。)とをそれぞれ重量比1:4:8の割合で混合したものを、70℃にて攪拌し溶解させ、ゾル状の電解質とした。

【0051】電解液には、非水溶媒として、EC、PC及びGBLを用い、EC、PC及びGBLの溶媒組成が表1中に示す試料1~36の組成比となるように混合し、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を用い、Liイオン濃度が溶媒に対して表1中に示す濃度となるように調製した。但し、試料36は、非水溶媒にEC、PC、GBLの他にエチルメチルカーボネート(以下、EMCという。)を用い、その組成比がEC:PC:GBL:EMC=20:5:60:200であるゲル状電解質を用いて作製した。なお、このゲル状電解質は、作製中の乾燥工程においてEMCのかなりの量が揮発する。このため、完成時における組成比は、EC:PC:GBL:EMC=20:5:60:15となる。

【0052】なお、ここでいう溶媒組成は、重量比を表

し、Liイオン濃度は、溶媒1kg中に含まれる塩のモル数（重量モル濃度）を表す。

【0053】次に、このゾル状の電解質を正極及び負極の面上に、バーコーターを用いて塗布し、70℃の恒温槽で溶剤を揮発させてゲル状電解質を形成させた。そして、この正極と負極とを積層し、平たく巻回して電池素子を作製し、これをラミネートフィルムに減圧封入することによりこれら試料1～36のゲル状電解質電池を作製した。

*

試料 No.	EC [重量%]	PC [重量%]	GBL [重量%]	Liイオン濃度 [mol/kg]
1	28	7	65	0.9
2	37	8	55	0.9
3	35	0	65	0.9
4	40	0	60	0.9
5	53	0	47	0.9
6	40	10	50	0.9
7	40	17	43	0.9
8	20	0	80	0.9
9	20	20	60	0.9
10	50	30	20	0.9
11	60	20	20	0.9
12	60	0	40	0.9
13	12	0	88	0.9
14	0	20	80	0.9
15	15	15	70	0.9
16	10	30	60	0.9
17	25	25	50	0.9
18	30	40	30	0.9
19	33	33	33	0.9
20	50	35	15	0.9
21	65	25	10	0.9
22	70	15	15	0.9
23	70	10	20	0.9
24	50	20	30	0.5
25	50	20	30	0.8
26	50	20	30	1.0
27	50	20	30	1.2
28	50	20	30	1.4
29	28	7	65	0.5
30	28	7	65	1.5
31	40	10	50	1.2
32	25	25	50	1.5
33	33	33	33	1.5
34	37	8	55	0.9
35	37	8	55	0.9
36	20	5	60	0.9

*試料36は、他にEMC15重量%を溶媒として含む。

【0057】また、これら試料1～NO. 36の溶媒組成を示した三元図を図4に示す。

【0058】なお、三元図において、図中試料25～28については試料24の点、試料29、30、については試料1の点、試料31については試料6の点、試料32については試料の17点、試料33については試料19の点、及び試料34、35については試料2の点と重複している。

【0059】特性評価試験

上述したような試料1～36のゲル状電解質電池について、初回充放電効率、低温放電特性、負荷特性、サイクル特性についての特性評価を行うとともに、高温特性試験を行った。

*【0054】なお、試料34は、電解質塩にLiN(CF₃SO₂)₂を用いて作製した。また、試料35は、正極にニッケルコバルト酸リチウム(LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O₂)を用いるとともに、負極に難黒鉛化炭素を用いて作製した。

【0055】以下、これら試料1～36を表1に示す。

【0056】

【表1】

【0060】評価方法は以下の通りである。

【0061】初回充放電効率

0.1C、4.2Vの定電流定電圧充電を行うとともに、0.1cの定電流条件で放電を行い、放電カットオフ3.0Vで初回の充放電試験を行った。初回充放電効率は、得られた初回放電容量と初回充電容量との比を次式により求めることで評価した。

【0062】

(初回放電容量) / (初回充電容量) × 100

この値が75%以上である場合を良とした。この値が小さすぎる場合には、投入された活物質の無駄が大きいことになる。

【0063】低温放電特性

11

-20℃及び23℃の温度環境下で、0.5Cの定電流放電を行い、得られた放電容量の比率を次式により求めることで評価した。

$$\text{【0064】} \quad (-20^\circ\text{C}, 0.5\text{Cでの放電容量}) / (23^\circ\text{C}, 0.5\text{Cでの放電容量}) \times 100$$

この値が28%以上である場合を良とした。なお、この28%という値は、-20℃程度の寒冷地において、携帯電話などの緊急救援通話を最低1回するのに必要な電池用量に相当する。

【0065】負荷特性

室温にて3C及び0.5Cの定電流放電を行い、得られた放電容量の比率を次式により求めることで評価した。

$$\text{【0066】} \quad (3\text{Cでの放電容量}) / (0.5\text{Cでの放電容量}) \times 100$$

この値が90%以上である場合を良とした。携帯電話は、パルス放電で電力を消費するため、大電流性能が要求される。なお、この90%という値は、電池に対する要求を満たすのに必要な値である。

【0067】サイクル特性

4.2V、0.5Cの定電流定電圧充電を行うとともに、0.5Cの定電流条件で放電を行い、放電カットオフ3.0Vで充放電試験を多数繰り返した。この各サイ *

12

*クル毎に得られた放電容量の経時変化を測定し、5サイクル目の放電容量と300サイクル目の放電容量の比率を次式により求めることで評価した。

$$\text{【0068】} \quad (300\text{サイクル目の放電容量}) / (5\text{回目目の放電容量}) \times 100$$

この値が80%以上である場合を良品とした。なお、80%という値は、現在携帯電子機器のスペックで一般的に必要とされている値である。

【0069】高温試験

10 満充電状態の電池を90℃の恒温槽中に24時間放置し、電池が内部のガス発生による膨れの発生により評価した。評価方法としては、目視によるパッケージのゆれみがなく、厚みの増大が5%未満である場合を良とした。

【0070】なお、1Cとは、電池の定格容量を1時間で放電させる電流値のことであり、0.2C、0.5C、3Cとはそれぞれ電池の定格容量を5時間、2時間、20分で放電させる電流値である。

【0071】これら評価結果を表2に示す。

【0072】

【表2】

試料 No.	初回充放電効率 [%]	低温特性 [%]	負荷特性 [%]	サイクル特性 [%]
1	79	38	96	80
2	80	43	96	82
3	82	42	95	81
4	83	45	96	81
5	84	41	93	83
6	82	39	95	84
7	81	39	94	84
8	77	36	94	80
9	76	35	94	80
10	79	35	93	85
11	81	31	93	88
12	85	37	92	86
13	71	34	93	22
14	64	30	93	6.3
15	69	33	94	34
16	64	33	86	57
17	68	31	92	64
18	75	24	87	71
19	74	25	87	69
20	79	4.1	86	84
21	84	0.23	81	88
22	85	0.04	80	91
23	82	9.6	80	87
24	87	14	79	69
25	79	37	92	86
26	82	35	93	85
27	85	32	91	83
28	75	19	77	77
29	83	21	86	75
30	73	25	83	81
31	86	34	92	81
32	74	25	88	59
33	78	23	89	72
34	80	43	96	82
35	80	43	96	84
36	87	45	96	73

13

【0073】表2から分かるように、試料1～12の電池は、何れの特性評価について好ましい結果を示した。これは、EC、PC及びGBLの組成比が、図4に示す三元図において、試料8、試料9、試料10、試料11及び試料12の5点で囲まれた領域にある場合である。

【0074】ECは、その成分組成が多くなると、低温特性が悪くなり、少なすぎるとサイクル特性が悪くなる。PCは、その成分組成が多くなると、低温特性及びサイクル特性がともに悪くなる。GBLは、その成分組成が多くなると、サイクル特性が悪くなり、少なすぎると低温特性が悪くなる。

【0075】試料8の点及び試料9の点を結ぶ線を境界とした場合、この境界の外側にある試料13～16の電池は、EC成分の割合が少なく、GBL成分の割合が多い。このため、初回充放電効率が悪く、またサイクル特性が著しく悪くなっているのがわかる。

【0076】試料9の点及び試料10の点を結ぶ線を境界とした場合、この境界の外側にある試料17～19の電池は、PC成分の割合が多い。このため、初回充放電効率が特に悪く、またサイクル特性が悪くなっているのがわかる。

【0077】試料10の点、試料11の点及び試料12の点を結ぶ線を境界とした場合、この境界の外側にある試料20～23の電池は、EC成分の割合が多く、GBL成分の割合が少ない。このため、低温特性及び負荷特性が悪く、特に低温特性の低下が著しい。

【0078】また、高温試験において、試料36のEMCを含むゲル状電解質を用いて作製された電池は、体積が5倍になるほどの膨れが認められた。これに対して、試料1～35のEC、PC及びGBLを含むゲル状電解質を用いて作製された電池については、顕著な膨れは認められなかった。

【0079】以上のことから、EC、PC、GBLの組成比が、図1に示す三元図において、点A（EC＝20重量%、PC＝0重量%、GBL＝80重量%）、点B（EC＝20重量%、PC＝20重量%、GBL＝60重量%）、点C（EC＝50重量%、PC＝30重量%、GBL＝20重量%）、点D（EC＝60重量%、PC＝20重量%、GBL＝20重量%）、点E（EC＝60重量%、PC＝0重量%、GBL＝40重量%）の5点で囲まれた領域にあることが好ましいことが明らかとなった。

【0080】次に、試料24～28の電池のように、L

14

iイオン濃度を変化させた場合、試料25～27の電池は、何れの特性評価について好ましい結果を示しているのがわかる。これに対して、試料24及び試料28の電池のように、Liイオン濃度が0.7～1.3mol/kgの範囲を越えている場合に、低温特性、負荷特性及びサイクル特性が悪くなっているのがわかる。これは、試料1、29、30の電池、試料6、31の電池、試料17、32の電池及び試料19、33の電池を各々比較した場合も同様であった。

【0081】このことから、電解質塩として、LiPF₆、LiN(CF₃SO₂)₂の少なくとも何れか1種を含有し、非水溶媒に対するLiイオン濃度が0.7～1.3mol/kgであることが好ましいことが明らかとなった。

【0082】また、試料34の電解質塩にLiN(CF₃SO₂)₂を用いて作製された電池、及び試料35の正極にニッケルコバルト酸リチウム（LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O₂）を用いるとともに、負極に難黒鉛化炭素を用いて作製された電池については、溶媒組成及びLiイオン濃度が上述した好適な範囲に含まれていることから、何れの特性評価についても好ましい結果を示しているのがわかる。

【0083】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係るゲル状電解質電池によれば、ゲル状電解質中の溶媒組成を最適化することにより、低温環境下におけるイオン伝導性に優れ、且つ高温環境下における保存安定性に優れたゲル状電解質電池を提供することができ、充放電サイクル寿命が長く、初回充放電効率や負荷特性に優れたゲル状電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】EC、PC及びGBLの溶媒組成を示す三元図である。

【図2】本発明に係るゲル状電解質電池の一構成例として示す概略分解斜視図である。

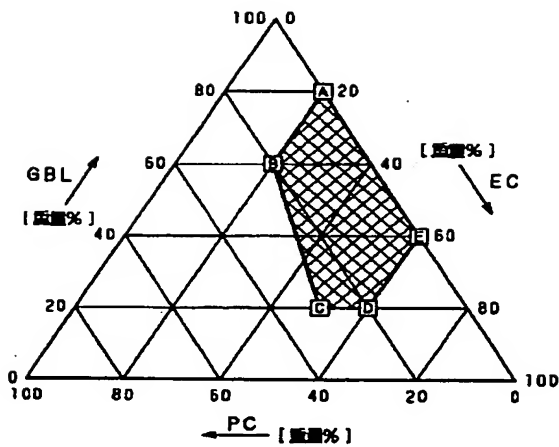
【図3】同ゲル状電解質電池の一構成例として示す要部斜視図である。

【図4】試料1～36のEC、PC及びGBLの溶媒組成を示す三元図である。

【符号の説明】

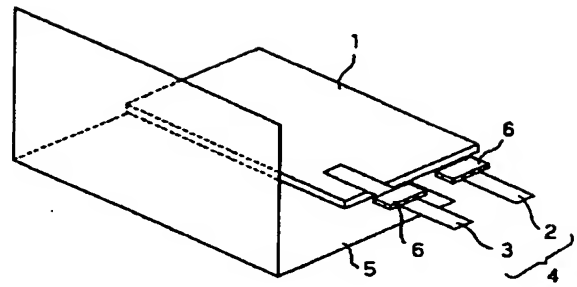
1 電池素子、4 リード線、5 ラミネートフィルム、6 樹脂片

【図1】



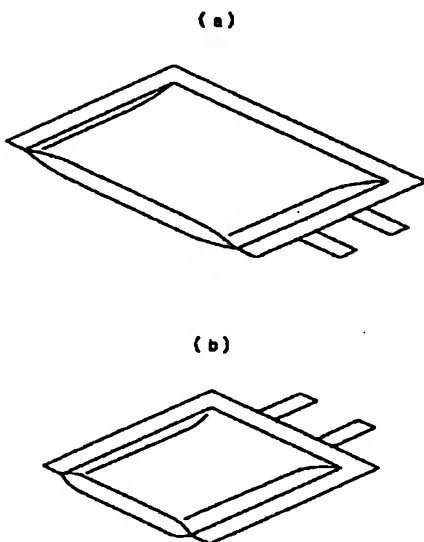
EC、PC及びGBLの溶解組成を示す三元図

【図2】



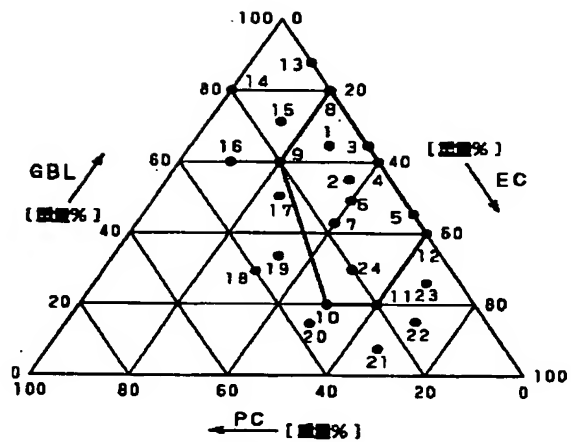
ゲル状電解電池の構成を示す概略分解斜視図

【図3】



ゲル状電解電池の構成を示す要部斜視図

【図4】



試料1～36のEC、PC及びGBLの溶解組成を示す三元図

フロントページの続き

(72)発明者 柴本 悟郎
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BD141 BD142 BD161 BD162
CH021 CH022 DD036 DH006
EH007 EL067 EV286 FD116
FD207 GQ00
5H024 AA01 AA02 AA03 AA07 AA09
AA12 FF14 FF15 FF18 FF19
FF20 FF21 GG01 HH00 HH02
5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ06 AK02
AK03 AK05 AL02 AL06 AL07
AL08 AL12 AL16 AM00 AM03
AM05 AM07 AM16 HJ00 HJ01
HJ02